

Dieses Resultat zeigt also, dass die genannten Uransalze Lichtstrahlen aussenden, und zwar das Kalium- und Aethylendiaminium-Doppelnitrat in sehr viel höherem Grade als die anderen Salze. Jene beiden Doppelsalze unterscheiden sich von den drei anderen schon auf den äusseren Anblick hin durch ihre hervorragend schöne Fluorescenz. Ihr Leuchtvermögen konnte nun zweierlei Ursache haben. Das Nächstliegende war, daran zu denken, dass diese Salze wie andere phosphorescirende Stoffe nach der Belichtung längere Zeit Licht ausstrahlen. Indessen zeigte sich die photochemische Wirkung dieser Salze auch nach wochenlangem Aufbewahren im Dunkeln in keiner Weise geschwächt. Also bleibt nur die Annahme übrig, dass in den fluorescirenden Uransalzen ein Theil der Becquerel-Strahlung in Lichtenergie umgewandelt wird, und zwar in um so höherem Maasse, je stärker die Salze fluoresciren.

### 37. Arthur Michael: Zur Isomerie- und Tautomerie-Frage.

(Eingegangen am 11. December 1905.)

Seit längerer Zeit mit der Lösung der Aufgabe beschäftigt, ob durch die jetzigen Ansichten über Structur- und Raum-Chemie die Isomeriezahl organischer Verbindungen richtig zum Ausdruck kommt, sehe ich mich durch das angemeldete Referat über eine Abhandlung von Erlenmeyer jun.<sup>1)</sup>, über die Existenz von vier Zimmtsäuren, zu einem vorläufigen Bericht über die von mir erhaltenen Resultate veranlasst.

Bekanntlich stellte W. Wislicenus<sup>2)</sup> zwei isomere Formyl-phenyllessigester, ein flüssiges und ein bei ca. 70° schmelzendes Derivat, dar. Bei einer Neubearbeitung dieses Gegenstandes bin ich zu wesentlich abweichenden Resultaten gelangt. Fällt man eine Lösung des Natriumderivats mit Kohlendioxyd, so erhält man ein Oel, welches bald erstarrt und dann bei etwa 50° nicht sehr scharf schmilzt. Bei Anwendung von Schwefelsäure als Fällungsmittel hängt der Schmelzpunkt des Niederschlages von der Ausführung des Säurezusatzes und von der Concentration der Säure ab. Fügt man zu der Lösung des Esters in verdünnter Natronlauge Schwefelsäure von mindestens

<sup>1)</sup> Diese Berichte, Tagesordnung zu Heft Nr. 13 [1905]; während der Correctur dieser Arbeit zum Druck gelangt: diese Berichte 38, 3496—3503 [1905].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 291, 147 [1896].

1.36 spec. Gew. hinzu, so erhält man fast sofort einen festen Niederschlag, welcher nach mehrstündigem Stehen die reine, bei 98—100° schmelzende Modification<sup>1)</sup> darstellt; wendet man dagegen eine verdünnere Säure an, so erhält man ein nicht so schnell fest werdendes Oel, dessen Schmelzpunkt nach dem Erstarren von 60—90° variiren kann und das, wie es scheint, aus Gemischen der bei 50° und 100° schmelzenden Ester besteht. Bezüglich des bei circa 70° schmelzenden Wislicenus'schen Körpers scheint aus meinen Versuchen hervorzugehen, dass er ebenfalls ein solches Gemisch darstellt. Die »Stabilitätsgrenzen« der festen Tautomeren liegen bei ihren Schmelzpunkten, wobei sie fast völlig in das flüssige Derivat übergehen. Im allgemeinen ist der niedriger schmelzende Körper etwas leichter löslich, sowie durch Lösungsmittel leichter in das flüssige Tautomere überführbar, als der bei 100° schmelzende Ester.

Nach Wislicenus<sup>2)</sup> verbindet sich der flüssige Ester mit Phenylisocyanat langsam zu einem Carbanilsäureester vom Schmp. 116°, während sich der feste Ester nicht damit vereinigt: demnach fasste er ersteren als ein Enol- und letzteren als ein Keto-Derivat auf. Nach meinen Beobachtungen addirt sich das Isocyanat schnell zum flüssigen Ester zu einem bei 59° schmelzenden Product, welches beim Erhitzen auf 100° sofort und bei gewöhnlicher Temperatur langsam in das bei 116° schmelzende Isomere übergeht. Letzteres wird ebenfalls aus den beiden festen Modificationen des Esters, sowie aus dem bei 70° schmelzenden Wislicenus'schen Product, ziemlich leicht gebildet. Es sind daher die Wislicenus'schen Schlüsse bezüglich der Klassificirung der Ester nicht mehr haltbar<sup>3)</sup>.

Nach einer Untersuchung, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. H. D. Smith ausgeführt habe, verbinden sich Enolderivate mit normalen, tertiären Fettaminen<sup>4)</sup>, während Ketoverbindungen ein solches Ver-

<sup>1)</sup> Einmal hatte Wislicenus (Ann. d. Chem. 312, 37) diesen Körper in Händen; verkannte aber die Bedingungen seiner Entstehung und liess es unbestimmt, ob es sich um eine selbstständige Form des Formylphenylester handelt.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 291, 200.

<sup>3)</sup> Es hat sich auch herausgestellt, dass Phenylisocyanat nicht zur Unterscheidung von Enol- und Keto-Derivaten anwendbar ist (Michael, diese Berichte 38, 22 [1905]).

<sup>4)</sup> Bis jetzt haben wir nur die tertiären, normalen Fettamine der drei ersten Reihen untersucht; es wird dies hervorgehoben, da es sich hier um eine von der Constitution der Base abhängige Eigenschaft handelt. Wir haben z. B. kein Enolderivat untersucht, das sich mit Triisobutylamin oder mit Tribenzylamin verbindet. Es liegt eine ausgedehnte Untersuchung über das Verhalten von vielen Enol- und Keto-Derivaten mit einer ansehnlichen Reihe von Basen vor.

halten nicht zeigen. Auf diese Weise geprüft, erweisen sich sämtliche Modificationen des Formylphenylesterges als Enole. Diesen Beobachtungen entsprechend und entgegen der Angabe von Wislicenus<sup>1)</sup>, konnte ich keinen Unterschied in der Leichtigkeit der Auflösung der Tautomeren in Sodalösung auffinden.

Mit Arthur Murphy jun. ist eine Untersuchung über die beiden bekannten Formen der Oxalelessigsäure ausgeführt und eine neue Modification ihres Methylesters dargestellt worden. Die Säure wurde zuerst im unreinen Zustande von Nef<sup>2)</sup> dargestellt, dann von Fenton und Jones<sup>3)</sup> durch Oxydation der Aepfelsäure als eine bei 176—180° schmelzende Verbindung erhalten. Bucher und ich<sup>4)</sup> haben sie auf verschiedene Weise gewonnen, nämlich durch Erwärmen der unsymmetrischen Diäthoxybernsteinsäure, durch Behandlung von Oxalelessigester, unsymmetrischem Diäthoxybernsteinsäureester, Aethoxymalein- und Aethoxyfumar-Säureester mit kalter Salzsäure, sowie von Acetoxymaleinsäureanhydrid mit Wasser, und zwar stets als eine bei circa 152° schmelzende Verbindung. Die Frage, ob zwei isomere Säuren vorlagen, wurde damals nicht bearbeitet; später haben Wohl und Oesterlin<sup>5)</sup>, durch Behandlung des durch Einwirkung von Pyridin auf Diacetweinsäureanhydrid entstehenden Pyridinderivats mit 12-procentiger Schwefelsäure eine bei 146° schmelzende Säure gewonnen, mit 30-procentiger Schwefelsäure dagegen das bei 176° schmelzende Isomere. Diese Forscher erklärten die Erscheinung auf die übliche Weise und nahmen darin einen Fall von Enol-Keto-Isomerie oder von Aethylen-Stereomerie an. Wir haben die niedriger schmelzende Modification nach den angegebenen Methoden dargestellt und stets als ein bei etwa 150—152° schmelzendes Product erhalten, welches unverändert aus Eisessig krystallisirt werden kann und dem die monomolekulare Constitution zukommt. Nach kurzem Erhitzen auf 100° oder längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur, geht diese Modification z. Th. in die höher schmelzende über, sodass man ein bei 164—168° schmelzendes Gemisch erhält; sie ist so empfindlich gegen Wärme, dass der bei der Einengung einer ätherischen Lösung an den Wänden der Schale angetrocknete Antheil der Substanz bedeutend höher als die ätherfeuchte Masse schmilzt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 291, 206. Auch in anderen Beziehungen stimmen meine Beobachtungen mit denen von Wislicenus nicht überein.

<sup>2)</sup> Ibid. 276, 230 [1893].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 77, 77 [1900].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 1792 [1896]. Die Details dieser Untersuchung sollen in der nächsten Zeit mitgetheilt werden.

<sup>5)</sup> Ibid., 34, 1139 [1901].

Ein bei der gleichen Temperatur schmelzendes Gemisch wird auch beim Aufbewahren der höher schmelzenden Modification gebildet. Die Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse der beiden Modificationen liess keinen wesentlichen Unterschied erkennen; auch die Natrium-, Kupfer- und Silber-Salze beider erwiesen sich als identisch.

Der Oxallessigsäure-methylester ist von W. Wislicenus und Grossmann<sup>1)</sup> durch Natrium-Condensation dargestellt und als ein bei 74—76° schmelzender Körper beschrieben worden, welchen wir ebenfalls aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid gewonnen haben. Fügt man langsam zu einer auf 0° abgekühlten Lösung seines Natriumderivats 10-proc. Schwefelsäure, extrahirt die Lösung mit Aether und dunstet dann bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erhält man die neue, bei 85—87° schmelzende Modification. Diese Art des Esters ist gegen Wärme ungemein empfindlich; in trockenem oder gelöstem Zustande auf mehr als 50° erwärmt, wird sie in das Isomere verwandelt. Sie kann indessen aus niedrig siedendem Petroläther oder aus anderen Lösungsmitteln durch Verdampfen derselben im Vacuum umkrystallisirt werden. Bei Zimmertemperatur kann sie lange Zeit ohne merkliche Aenderung aufbewahrt werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig zeigte, dass sie, wie das Isomere<sup>2)</sup>, monomolekular ist. Im Verhalten gegen Eisenchlorid liess sich zwischen beiden Modificationen kein Unterschied erkennen. Auch in ihrem chemischen Verhalten gegen verschiedene Reagentien erwiesen sie sich als identisch; mit kalter Salzsäure wurden beide Arten zu der bei 152° schmelzenden Oxallessigsäure verseift. Gegenüber Lösungen von Mineralsalzen, die alkalisch reagiren, besitzen sie ziemlich sauren Charakter; eine Differenz zwischen ihnen in dieser Beziehung kam nicht zum Vorschein.

Die Entscheidung der Frage, ob Oxallessigsäure und deren Ester Enol- oder Keto-Derivate darstellen, ist eine der schwierigsten Aufgaben der Tautomerie. In Anbetracht der glatten Bildung der Säure durch Behandlung des Acetoxymaleinsäureanhydrids mit Wasser müsste sie (als Enolderivat aufgefasst) die Hydroxymaleinsäure darstellen; indessen sind eine Anzahl anderer Bildungsweisen bekannt, die mit gleicher Sicherheit zu der Constitution einer Hydroxyfumarsäure führen<sup>3)</sup>. Zum Verständniss sämmtlicher Entstehungsweisen und des Gesamtverhaltens der Oxallessigsäure resp. ihrer Ester ist die Auffassung derselben als Ketoderivate nothwendig<sup>3)</sup>. Mit der Auffindung einer isomeren Oxallessigsäure war die Gelegenheit gegeben, zu ermitteln, ob es sich um einen Fall der Aethylen-Stereomerie

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 376 [1893].

<sup>2)</sup> Fenton und Jones, Journ. chem. Soc. 77, 79.

<sup>3)</sup> Michael und Bucher, diese Berichte 29, 1793 [1896].

handelt; denn die in ihren Constitutionen so nabestehenden Aethoxymaleïn- und Aethoxyfumar-Säuren sind bekannt<sup>1)</sup> und zeigen sich in ihren Eigenschaften und gegenseitigem Verhalten durchaus als Aethylen-Stereomere. Da die Modificationen der Oxalessigsäure in jeder Beziehung von einem derartigen Verhältniss abweichen, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass Aethylen-Stereomerie im gewöhnlichen Sinne nicht vorliegt. Ueber das Verhalten von Oxalessigsäure-äthylester gegen Basen liegt eine interessante Untersuchung von W. Wislicenus und Beckh<sup>2)</sup> vor. Diese Forscher fanden, dass Trimethyl- und Triäthyl-Amin mit dem Ester keine Additionsproducte zu geben im Stande sind; diese Amine veranlassen aber eine Polymerisation mit darauffolgender Alkoholabspaltung, indem leicht Salze des »Oxalcitronensäurelactonesters« entstehen. Als endgültiger Beweis für die Keto-Constitution des Oxalessigesters kann dieses Verhalten nicht gelten; bei Annahme einer Enol-Structur des Esters könnte man den Vorgang in der Weise auffassen, dass, sobald ein Molekül des Salzes sich gebildet hätte, dasselbe sofort an der Aethylenbindung eines zweiten, unveränderten Moleküls des Esters in bekannter Weise sich addiren würde. Es ist uns aber gelungen, die Keton-Constitution einwandfrei zu beweisen; denn Triisobutylamin verbindet sich überhaupt nicht mit »Oxalcitronensäurelactonester«. Trotzdem vermag diese Base Oxalessigsäureester in jenes Condensationsderivat überzuführen; auch die beiden Modificationen des Oxalessigsäuremethylesters erleiden eine ähnliche Veränderung und liefern das gleiche Condensationsproduct<sup>3)</sup>.

Es handelt sich bei den oben besprochenen Fällen um Körper, die sich gegen Alkalien als saure Verbindungen verhalten, und es kam darauf an, zu ermitteln, ob ähnliche Erscheinungen auch bei neutral reagirenden Verbindungen auftreten können. Gemeinschaftlich mit Hrn. Murphy ist das von Claisen<sup>4)</sup> so sorgfältig und musterhaft bearbeitete, kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltende Keto-

1) Michael und Bucher, diese Berichte 29, 1793 [1896].

2) Ann. d. Chem. 295, 339 [1897].

3) Man muss sich daher vorstellen, dass die Polymerisationsfähigkeit des Oxalessigsäureesters durch organische Basen erhöht wird, was eine beim Aldolisirungsvorgang häufig vorkommende Erscheinung ist. Die Keton-Structur des Esters stimmt mit dem aus physikalisch-chemischen Untersuchungen hervorgehenden Resultat nicht überein. Meiner Meinung nach ist die Klassificirung im Tautomeriegebiet nach rein chemischen Methoden weitaus sicherer als die bis jetzt auf physikalisch-chemischem Wege erhaltene. Allgemein gesprochen, kann man nur dann den physikalisch-chemischen Schlüssen viel Bedeutung beimessen, wenn sie mit den auf chemischem Wege erhaltenen übereinstimmen.

4) Ann. d. Chem. 277, 188 [1893]; 291, 77 [1896].

Dibenzoyl-acetyl-methan vom Schmp. 107—110° nach der besprochenen Richtung hin untersucht worden.

Claisen führte das Enol- in das Keto-Derivat durch Umkrystallisiren desselben aus 50-proc. Weingeist über. Setzt man nun einer solchen Mischung Essigsäure hinzu, auch in so geringer Menge, dass sie sogar die Probe auf Lackmus kaum mehr giebt, und führt die Operation nach der von Claisen<sup>1)</sup> angegebenen Vorschrift aus, so erhält man eine isomere, bei 147—149° schmelzende Ketoverbindung. Diese Modification entsteht auf gleiche Weise aus der bei 110° schmelzenden Ketoform; sie bildet sich, auch beim Uebergiessen derselben, sowie des Enol-Körpers mit Acetylchlorid oder einem Gemische des Chlorids mit Aether, wobei hervorzuheben ist, dass im letzteren Falle die Verwandlung nur partiell eintritt, indem ein Theil des Enols in Lösung geht.

Versucht man, die neue sowie die alte Form aus absolutem Methyl- oder Aethyl-Alkohol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zu krystallisiren, so enthält die Lösung das Enolderivat, während der von 126—136° schmelzende Niederschlag aus einem Gemisch der beiden Ketoformen besteht. Wendet man Aethylbromid als Lösungsmittel an, so scheidet sich ein bei 130—140° schmelzendes Gemisch ab; indessen kann man sie aus Aethylenbromid unverändert umkrystallisiren, wenn man dafür sorgt, dass die Temperatur bei der Operation nicht 25° erreicht. Das neue Isomere wird fast sofort von Benzol enolisirt. In Anbetracht der von Claisen<sup>2)</sup> angegebenen Stabilität der niedriger schmelzenden Ketoform gegen Benzol erschien dieses Verhalten so befremdend, dass wir die Claisen'schen Versuche wiederholten. Nach unseren Resultaten wird auch sie in das Enolderivat verwandelt. Da Claisen Benzol zu seinen Molekulargewichtsbestimmungen verwandt hat, war daher das Molekulargewicht des alten Ketoderivates noch unsicher. Wir haben nun Bestimmungen des heiden Formen in Aethylenbromid ausgeführt, woraus sich ergab, dass es sich um monomolekulare Körper handelt. Im allgemeinen kann die Angabe gemacht werden, dass der höher schmelzende Körper die beständigere Modification darstellt und langsamer Aenderungen erleidet. Werden z. B. die beiden Formen mit verdünnter, wässriger Sodalösung geschüttelt, so gehen sie langsam in Lösung. Dieser Vorgang findet jedoch bei der niedriger schmelzenden Form leichter statt; ebenso tritt die mit Eisenchlorid unter Enolbildung entstehende Färbung bei eben demselben Isomeren rascher ein. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Ketoformen gegen Säureester, denn es scheint ein enger Zusammenhang zwischen den Enolisirungscapacitäten der Ester und

<sup>1)</sup> Ibid. 291, 78.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 291, 80 [1896].

der Acidität der den Estern entsprechenden Säuren zu bestehen. So wird z. B. diese Ueberführung schneller und vollständiger von Oxal-, Ameisen- und Essig-Säureester der Reihe nach vollzogen; in allen Fällen kommt sie leichter mit dem bei 110° als mit dem bei 148° schmelzenden Ketoproduct zu Stande.

Eigenthümlich ist das Verhalten der Tautomeren gegen organische tertiäre Basen. Durch Triäthylamin allein oder in Gegenwart der gewöhnlichen Lösungsmittel, mit Ausnahme des Petroläthers, findet Enolisirung rasch statt, und zwar unter Bildung des entsprechenden Ammoniumderivates. In Benzol- und Aether-Lösung werden sie durch Triisobutylamin zwar enolisirt, jedoch viel langsamer, und das Enol-derivat vermag sich nicht mit der Base zu verbinden. Das bei 148° schmelzende Keto-Dibenzoylacetylmethan wird durch das tertiäre Isoamin beim tagelangen Stehen in das Enol-Keto-Gemisch verwandelt; wendet man aber eine Lösung der Base in Petroläther an, so geht der Rückgang nur bis zu dem bei 110° schmelzenden Ketoderivat. Man darf wohl aus diesen und den oben angeführten Verhältnissen schliessen, dass bei allen Umwandlungen vom Enol- in das bei 148° schmelzende Keto-Product und umgekehrt das bei 110° schmelzende Ketoderivat als Uebergangsproduct auftritt.

Durch die oben mitgetheilten Thatsachen ist die Isomeriefrage im Tautomeriegebiet<sup>1)</sup> in eine neue Entwicklungsperiode eingetreten. Aehnliche Körper sind seit längerer Zeit bekannt. Da sie entweder als Aethylen-Stereomere oder als Stereomere mit asymmetrischem Kohlenstoffatom aufgefasst werden konnten, hat man, ihren Eigenschaften und gegenseitigen Beziehungen zum Trotz und ohne jegliche experimen-

<sup>1)</sup> Unter den Begriff der Tautomerie hat man leider zwei scharf getrennte chemische Vorgänge einreihen wollen. Einerseits handelt es sich um Körper, die intramolekulare, leicht reversible Constitutionsänderungen erleiden; andererseits um solche, die beständige Structuren aufweisen, aber unter dem Einfluss gewisser Reagentien und daher unter Mitwirkung fremder chemischer Kräfte in Derivate isomerer Verbindungen übergehen. Im ersten Gebiet (Tautomerie) handelt es sich um eine intramolekulare, durch Stellungsänderung von Wasserstoffatomen zu Stande kommende, atomare Neutralisationserscheinung; im zweiten Gebiet (Merotropie, vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 49, 19; 46, 208; 60, 287; diese Berichte 33, 3739 [1900]; 38, 2098 [1905]), um einen irreversiblen, durch Heranziehung fremder chemischer Kräfte vor sich gehenden Neutralisationsvorgang, wobei das Derivat eines isomeren Körpers entsteht. Die richtige Entwicklung der beiden Gebiete findet vom Standpunkt des Neutralisationsgesetzes und der Energieverhältnisse aus statt, wie ich später darzuthun versuchen werde (vergl. diese Berichte 38, 2038 [1905]).

telle Begründung, diese Verhältnisse als Ursache der Isomerie angenommen.

Mit dem Beweis, dass das kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltende Keto-Dibenzoylacetylmethan in zwei chemisch-isomeren Formen anftreten kann, muss die Annahme der durch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom bedingten Isomerie bei solchen Körpern, wie z. B. den Keto-Diacetylbernsteinsäureestern<sup>1)</sup>, aufgegeben werden; in der That zeigen sich diese Verbindungen unerkennbar als Analoga der Dibenzoylacetylmethane. So geht z. B. der  $\gamma$ -Ketodibenzoylbernsteinester (Schmp. 75°) durch Behandlung mit einer Mischung von Acetylchlorid und Aether in das  $\beta$ -Derivat (Schmp. 128°) über, und der niedriger schmelzende Keto-Diacetylbernsteinsäureester (Schmp. 68°) sowie ein Gemisch der Enolformen ergeben, mit Acetylchlorid behandelt, die bei 89° schmelzende Keto-Modification. Gegen organische Basen zeigen die verschiedenen Keto-Verbindungen ein eigenartiges Verhalten: während z. B. der niedriger (bei 75°) schmelzende Keto-Dibenzoylbernsteinsäureester durch Triäthylamin in die höher (bei 128°) schmelzende Ketoform verwandelt wird, geht der bei 89° schmelzende Keto-Diacetylbernsteinsäureester bei gleicher Behandlung in die bei 68° schmelzende Modification über<sup>2)</sup>.

Von gleicher Bedeutung ist die Existenz von drei Enol-Isomeren<sup>3)</sup> bei einer Verbindung wie dem Formylphenylessigester; denn der van't Hoff'schen Hypothese gemäss sollte die Enolform dieses Körpers nur in zwei stereomeren Modificationen auftreten. Die Annahme der Aethylen-Stereomerie im gewöhnlichen Sinne bei diesen und ähnlichen Körpern ist jedenfalls unhaltbar; denn Aethylen-Stereomere zeichnen sich durch einen bedeutenden Unterschied in ihrem Energiegehalt aus, während derselbe bei den isomeren Enol-Derivaten so nahe zusammenliegt, dass die schwächsten chemischen Kräfte, wie sie z. B. bei der Auflösung zur Geltung kommen, ausreichen können, um ein Gleichgewicht zwischen den tautomeren Formen herzustellen bezw. die eine oder die andere Modification zu vernichten. Die charakteristi-

<sup>1)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 293, 70 [1896]; 306, 332 [1899].

<sup>2)</sup> Ueber das Verhalten von diesen und ähnlichen Verbindungen gegen Acetylchlorid und verschiedene Basen liegen andere Beobachtungen vor, die später mitgetheilt werden sollen.

<sup>3)</sup> Es ist hervorzuheben, dass die Bestimmung der Molekulargewichte von den festen Formylphenylessigestern nicht möglich ist; indessen kann man aus den gegenseitigen Beziehungen der drei Tautomeren mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass es sich um monomolekulare Körper handelt.



schen Merkmale der Aethylen-Stereomerie sind bis jetzt bei tautomeren Enol-Verbindungen nicht aufgefunden worden; das umgekehrte Verhältniss ist nicht minder hervortretend <sup>1)</sup>).

Tufts College, Mass., U. S. A.

### 38. L. Doermer: Ueber einige Eigenschaften des elektrolytischen Calciums.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei Versuchen, die ich mit elektrolytischem Calcium von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld anstellte, fand ich, dass ziemlich kräftige Explosionen entstanden, wenn ich das Metall auf meinem Amboss mit dem Hammer stark anschlug. Die Explosion erfolgte mit deutlichem Knall unter lebhaftem Aufleuchten, und verbrennende

<sup>1)</sup> Dass ähnliche Isomerieverhältnisse auch unter stickstoffhaltigen Verbindungen vorkommen, ergibt sich z. B. aus den Untersuchungen von Bamberger und Schmidt (diese Berichte 34, 2001 [1901]), sowie Lockemann und Liesche (Ann. d. Chem. 342, 14). Die vorliegenden Untersuchungen erscheinen fast wie eine Fortsetzung der seit dem Jahre 1886 ausgeführten Arbeiten über Alloisomerie. Man hatte vor diesem Jahre die jetzt als Aethylen-Stereomere aufgefassten Verbindungen »durch allerlei unwahrscheinliche Annahmen von Umlagerungen und Constitutionsformeln« (diese Berichte 19, 1386 [1886]) der Structurtheorie anpassen wollen, als durch jene Untersuchungen die Existenz von zwei Verbindungen gleicher Constitution auf dem Wege des Versuches zum ersten Male unzweideutig nachgewiesen wurde. (Vergl. ibid. 19, 1384, sowie die darauffolgende Discussion mit Erlenmeyer sen. [ibid. 1936] und Michael [ibid. 20, 554].) Später (Journ. für prakt. Chem. N. F. 46, 209 u. 381) konnte experimentell bewiesen werden, dass sämtliche Annahmen, die Wislicenus bei seiner Entwicklung der van't Hoff'schen Hypothese ausgeführt hat, sowie seine auf Speculationen gegründete Klassificirung der Aethylen-Stereomeren, unhaltbar waren. Die bei der Untersuchung der ungesättigten, zweibasischen Säuren experimentell ermittelten Verhältnisse (ibid. 52, 290) zeigten, dass, »wenn man überhaupt noch Configurationen anwenden will«, die Wislicenus'schen für »Croton-derivate« und »alle anderen ungesättigten Verbindungen mit Ausnahme der zweibasischen Säuren« (ibid. 363) umzukehren sind.

In der letzten Zeit hat Pfeiffer (Zeitschr. für phys. Chem. 48, 40) durch eine Reihe, wie es mir scheint sehr fraglicher, Annahmen die van't Hoff'sche Hypothese derart abzuändern versucht, dass der Widerspruch zwischen ihr und dem von mir bewiesenen Additions- und Abspaltungs-Gesetz verschwinden soll, wodurch er selbstverständlich zum gleichen Schluss betreffs